

⑬ Int.Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

3 4 4

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 昭62-116800

⑰ 出 願 昭62(1987)5月15日

⑱ 発 明 者	長 谷 川	幸 伸	神奈川県平塚市公所388-1
⑱ 発 明 者	霜 村	浩 義	神奈川県平塚市公所388-1
⑱ 発 明 者	村 井	弘 一	神奈川県藤沢市大庭5447 駒寄団地45-504
⑱ 発 明 者	丸 山	正 俊	神奈川県平塚市夕陽ヶ丘13番6号
⑱ 発 明 者	丹 下	豊 吉	神奈川県平塚市浅間町6番3号302
⑰ 出 願 人	日本カーバイド工業株 式会社		東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

## 明 細 書

## 発明の名称

静電荷像現像用トナー

## 特許請求の範囲

(1) 酸性極性基又は塩基性極性基を有する重合体の一次粒子及び着色剤粒子及び帯電向上剤並びに随意帯電制御剤を含有してなる二次粒子の集合粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 該帯電向上剤がフッ化カーボンである特許請求の範囲等(1)項記載の静電荷像現像用トナー。

## 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナー及びその製法に関する。

## 従来技術

従来、一般に広く用いられて来たトナーは、懸濁重合により得られるスチレン/アクリレート系共重合体粉末にカーボンブラックのような

着色剤、随意帯電制御剤及び/又は磁性体をドライブレンドして後押出し機等で溶融混練し、次いで粉碎・分級することによって製造されて来た(特開昭51-28854号参照)。

しかし、上記のような溶融混練-粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径の制御に限界があり、実質的に10 $\mu$ 以下、特に8 $\mu$ 以下、殊に5 $\mu$ 以下の平均粒径のトナーを歩留りよく製造することが困難である許りか、現像剤にした場合、トナー帯電性及び解像度が低く且つかぶりが発生するという欠点を避けることが困難であった。

## 本発明の目的

本発明は従来一般に広く用いられて来たトナーの有した上記の欠点を大巾に改善し、しかも新規な製法を用いることによって従来法のトナーよりも安価なトナーを提供することを目的とするものである。

## 本発明の特徵

本発明の静電荷像現像用トナーは、酸性極性

基又は塩基性極性基を有する重合体(以下「極性基を有する重合体」という)、好ましくは酸性極性基を有する重合体の一次粒子及び着色剤粒子及び帯電向上剤並びに随意帯電制御剤を含有してなる二次粒子の会合粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

本発明で用いられる極性基を有する重合体の一次粒子は $0.05 \sim 0.5 \mu$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu$ の平均粒径を有する熱可塑性重合体の粒子であって、一般に乳化重合法によって好適に得られる。本発明のトナーである上記会合粒子を構成する二次粒子は、 $0.01 \sim 0.5 \mu$ 、好ましくは $0.08 \sim 0.1 \mu$ の平均粒径をもつ着色剤粒子及び帯電向上剤粒子と極性基を有する重合体の一次粒子とがイオン性結合、水素結合、金属配位結合、弱酸-弱基結合、或いはファンデアワールス力等の結合力によって凝集している粒子であって、一般に $0.5 \sim 5 \mu$ 、好ましくは $1 \sim 4 \mu$ の平均粒径をもっている。

本発明の会合粒子は上記二次粒子が凝集して

剤として必要な色彩を該現像剤に与える着色性の添加剤と言う意味で用いられるもので、マグネタイトのような磁性体やニグロシン染料のような帯電制御剤のように磁性又は帯電制御性のような着色剤以外の性能を現像剤に賦与する添加剤も現像剤に所期の着色性を与えるならば「着色剤」に含まれるものである。

本発明で用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料及び有機染料、好ましくは無機顔料又は有機顔料が用いられるが、一種又は二種以上の顔料又は／及び一種又は二種以上の染料を必要に応じて組合せて用いてもよい。

本発明で用いられる帯電向上剤とは、静電荷像現像剤として必要な摩擦帯電量を該現像剤に与える添加剤と言う意味で用いられるものである。このような添加剤は、上記効果のみならず、該現像剤のチャージアップ現象、定着性、ランニング安定性、クリーニング性にも効果を示すものである。

本発明で用いられる帯電向上剤としては、一

生成した不定形の粒子であって、その平均粒径は一般に $8 \sim 35 \mu$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu$ 、最も好ましくは $5 \sim 18 \mu$ である。

本発明の好適な態様では、上記会合粒子を構成する二次粒子間の接触部分の少くとも一部、好ましくは二次粒子間の接触部分の大半が塗膜融着している会合粒子が用いられる。

本発明のトナーである会合粒子は、極性基を有する重合体と着色剤と帯電向上剤の合計当り、極性基を有する重合体を $20 \sim 99.9$ 重量％、好ましくは $30 \sim 98$ 重量％、最も好ましくは $40 \sim 95$ 重量％及び着色剤を $80 \sim 0.1$ 重量％、好ましくは $70 \sim 8$ 重量％、最も好ましくは $60 \sim 5$ 重量％含有してなるものである。

本発明で用いられる極性基を有する重合体の好ましい例はスチレン類、アルキル(メタ)アクリレート及び酸性極性基又は塩基性極性基を有するモノマー(以下「通性基を有するモノマー」という)の共重合体である。

本明細書で「着色剤」の語は、静電荷像現像

剤又は二種以上の帯電向上剤を組み合わせてもかまわないが、その好適な例としてにフッ化カーボンがあげられる。

本発明で用いられる帯電向上剤の具体例としては、

商品名「ACCUFLUOR(CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>」(旭硝子社製)として市販されている1000、1030、2010、2038、2065などがあげられる。

本発明のトナーは、前記のように、必要に応じて帯電制御剤や磁性体等を含有するものである。このような帯電制御剤としては、プラス用としてニグロシン系の電子供与性染料、その他ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、四級アンモニウム塩、アルキルアミド、キレート、顔料、フッ素処理活性剤などマイナス用として電子受容性の有機錯体、その他塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミンなどが例示できる。

また、本発明のトナーは、必要により流動化

剤等の添加剤と共に用いることができ、そのような流動化剤としては疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を例示でき、トナー100重量部当り0.01～5重量部、好ましくは0.1～1重量部用いられる。

本発明のトナーの好適な製法を例示すれば、以下の通りである。乳化重合により得られた酸性感性基又は塩基性感性基を有する重合体のエマルジョンに所要量の着色剤粉末及び帯電向上剤粒子並びに随意帯電制御剤を添加混合して均一に分散させ0.5～4時間、好ましくは1～8時間攪拌を続けると感性基を有する重合体の一次粒子と着色剤粒子は次第に凝集して0.5～5 $\mu$ の平均粒径をもった二次粒子に生長する。このような分散体を更にそのまま0.5～8時間、好適には1～2時間攪拌を続けると、二次粒子が更に凝集して5～8.5 $\mu$ の平均粒径をもった会合粒子に生長する。本発明のトナーの最も好適な製法では、このようにして生成した分散液を、更に感性基を有する重合体のガラス転移

点～ガラス転移点より20℃高い温度に1～8時間、好適には2～4時間攪拌を続けると、二次粒子間の接触部分の少くとも一部が造膜融着した会合粒子が生成する。このような会合粒子は、二次粒子間が造膜融着しているもので、貯蔵、輸送、現像剤製造時等に殆んど崩壊することが無いので、静電荷像現像用現像剤としては特に好適である。

本発明のトナーは、鉄、ガラスビーズ等のキャリアと混合されて現像剤とされるが、トナー自体がフエライト等を既に着色剤として含有するような場合には、フエライト等はキャリアの働きもするので、その場合にはトナーはそのまま現像剤として用い得る。なお、上記キャリアとしては樹脂被覆、好ましくは弗素系樹脂被覆により負の摩擦帯電特性を有する鉄粉が殊に好適である。

#### 本発明の効果

本発明のトナーは、粒径分布が比較的狭く且つ平均粒径が比較的小さいので、静電荷像現像

剤にした場合、必要な帯電量が得られ且つそれが安定して、画像において従来品に較べ解像度が著しく向上し且つかぶりの発生が殆んど無いといった優れた効果を奏し、更に粉砕分級を要しない等製法が従来法に較べて簡略化され且つ必要なトナー粒分の収率も高いので、経済性においても優れているといった効果を奏するものである。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。なお、特記しない限り数量は重量によって表示した。

#### 実施例1

##### 酸性感性基含有重合樹脂の調整

スチレンモノマー(ST)	60部
アクリル酸ブチル(BA)	40部
アクリル酸(AA)	8部
以上のモノマー混合物を	
水	100部
ノニオン乳化剤(エマルゲン950)	1部
アニオン乳化剤(ネオゲンR)	1.5部

##### 過硫酸カリウム

0.5部

の水溶液混合物に添加し、攪拌下70℃で8時間重合させて固形分50%の酸性感性基含有樹脂エマルジョンを得た。

##### トナーの調整(1)

酸性感性基含有樹脂エマルジョン	120部
マグネタイト	85部
ニグロシン染料(ボントロンS-84)	5部
フッ化カーボン	5部
(ACCUFLUOR(CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> +2010 旭硝子社製)	
カーボンブラック	5部
(ダイヤブラック+100)	

##### 水

880部

以上の混合物をスラッシャーで分散攪拌しながら約80℃に2時間保持した。その後さらに攪拌しながら70℃に加熱して8時間保持した。この間顕微鏡で観察して、樹脂粒子とフッ化カーボン粒子とマグネタイト粒子とのコンプレックスが約10 $\mu$ に生長するのが確認された。冷却して、得られた液状分散物をブフナーロ過、

水洗し、50℃で真空乾燥10時間させた。

この得られたトナー100重量部に流動化剤としてシリカ(日本アエロジル社製アエロジルR973)を0.5重量部を添加混合し、試験用現像剤とした。

このトナーで用いた上記重合体のTgは46℃、ゲル化度は5%、軟化点は147℃、トナーの平均粒径は1.2μであった。

上記現像剤を市販の複写機(キヤノン製NP-270Z)に入れ複写を行ったところ、濃度の高い、かぶりの少ない複写画が得られた。また、ブローオフ法により帯電量を測定した。結果を表-3に示した。

帯電量絶対値18μC/g以上ではかぶりの少ない解像度の高い画像が得られ、15μC/g以下では不良画像となった。

#### 実施例3及び8

表-1に示したモノマー組成及び帯電向上剤を用い実施例1と同様の操作を繰り返した。結果を表-2に示す。なお、表-1で用いた略記

トナーの平均粒径は1.0.5μmであった。このトナーを市販の複写機(東芝製レオドライBD-4140)に入れ、複写を行ったところ、濃度の高い、かぶりの少ない複写画が得られた。結果を表-2に示す。

#### 実施例5

実施例1における会合粒子形成反応時、70℃、3時間保持の代りに60℃加温3時間に保持したところ、粒子成長が制御され収率60%で平均粒径5μmのトナーが得られた。このトナーにより複写試験を行ったところ、非常に解像度の良好で、濃度が高く、かぶりの少ない画像が得られた。

#### 比較例1

表-1に示すように、実施例1の樹脂モノマー組成中酸性塩性基モノマーであるAAを添加せず重合した樹脂エマルジョンを用いたところ、会合粒子の成長がなく、試験用トナーが得られなかった。

号の意味を以下に示す。

3EHA; アクリル酸3エチルヘキシル

BQA; 2-ヒドロキシプロピル-N,N-トリメチルアンモニウムクロリドアクリレート

DMAA; アクリル酸ジメチルアミノエチル  
実施例4

実施例1と同様の酸性塩性基含有樹脂エマルジョンを調整した後、トナー調整時に以下の操作を行った。

#### トナーの調整(2)

実施例1の酸性塩性基含有樹脂

エマルジョン	184部
クロム染料(ポントロンS-84)	1部
カーボンブラック(リーガル880R)	7部
フッ化カーボン+2010	5部
水	807部

以上の混合物を実施例1と同様の操作を行って試験用トナーを調整した。得られた重合体のTgは43℃、ゲル化度5%、軟化点146℃、

#### 比較例2

実施例1における樹脂エマルジョンをスプレードライヤー(アシザワニロアトマイザー製、モービルマイナー)で入口温度120℃、出口温度90℃、供給量1.5ℓ/min、アトマイザー8×10<sup>4</sup>rpmの運転条件にて乾燥させ、樹脂を得た。この樹脂60部、マグネタイト35部、ニグロシン染料(ポントロンS-84)5部、カーボンブラック(ダイヤブラック+100)5部、フッ化カーボン(ACCUFLUOR(CF<sub>x</sub>)<sub>2</sub>+2010)5部を熔融混練、粉碎して平均粒径5μmのトナーを得た。この時の収率は35%であった。

この得られたトナー100重量部に流動化剤としてシリカ(日本アエロジル社製R-972)を0.5重量部を添加混合し、試験用現像剤とした。

この現像剤は非常に流動性の悪いものであった。この現像剤を用いて実施例1と同様の複写試験を行ったところ、非常にかぶりの多い画像が得られた。

## 比較例 8

実施例 1 と同様の操作を行い表 - 1 に示すような樹脂組成を得て、実施例 1 のフッ化カーボンをのぞいた配合で造粒して平均粒径  $120 \mu\text{m}$  のトナーを得た。このトナーを用いて同様の複写試験を行った。結果を表 - 8 に示す。

## 複写画解像度評価方法

データクwest社テストパターン A R - 4 を複写し、1mmあたりのライン数を目視確認して解像度の評価とした。本評価方法において表 - 1 の樹脂組成では、解像度 6.8 以上で良好、8.0 以下で不良と判断できる。

## 複写画かぶり評価法

村上カラーラボラトリー社製 CM - 58P の反射率計を用いて、光角  $45^\circ$  にて複写前の白紙の反射率と複写後の非文字部分の反射率を比較し、反射率比にてかぶり濃度(%)とした。かぶり濃度 0.7 以下でかぶり良好、1.0 以上で不良と判断できる。

表 - 1

	樹脂組成	S T	(メタ)アクリル酸エステル	樹脂又は塩基性モノマー	Tg (°C)	重合体	帯電向上剤
実施例 1	1	60	BA	AA	45	5	フッ化カーボン +2010 5
	2	60	BA	BQA	40	20	フッ化カーボン +2028 5
	3	40	2EHA	DMAA	8	15	フッ化カーボン +2010 8
	4	60	BA	AA	45	5	フッ化カーボン +2010 5
	5	60	BA	AA	45	5	フッ化カーボン +2010 5
比較例 1	1	60	BA	(なし)	-	-	-
	2	60	BA	AA	45	5	フッ化カーボン +2010 5
	3	60	BA	AA	45	5	なし

表 - 3

	トナーの 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	解像度 (ライン)	かぶり濃度 (%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )
実施例 1	120	8.0	0.3	-28.0
2	9.5	7.1	0.5	-20.5
3	12.5	6.8	0.4	-28.3
4	10.5	7.1	0.4	-25.6
5	3.0	2.5	0.6	-80.0
比較例 1	-	-	-	-
2	5.0	4.5	3.0	-6.8
3	12.0	4.5	1.0	-14.6